

0460
6-19-01

#2

Docket No.: 645-145

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
PATENT OPERATION

In re Application of:

Akira MASUMURA

Serial No.: 09/872,842

Filed: June 1, 2001

For: **OPTICAL GLASS SUFFERING LITTLE CHANGE IN REFRACTIVE INDEX BY
RADIATION OF LIGHT**

New York, NY 10036
June 19, 2001

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

SIR:

In the matter of the above-identified application and under the provisions of 35 U.S.C. §119 Inventor(s) claim the benefit of the following prior application:

Application(s) filed in : JAPAN

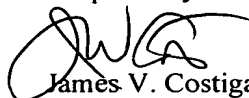
In the name of Applicant(s) : Akira MASUMURA
Muneo NAKAHARA
Satoru MATSUMOTO
Tatsuya SENOO

Application No(s). : 2000-167377
2000-330066

Filed : June 5, 2000
October 30, 2000

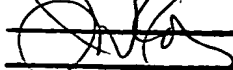
Pursuant to the Claim to Priority, Applicant(s) submit a duly certified copy of said foreign application.

Respectfully submitted,


James V. Costigan
Registration No. 25,669

HEDMAN & COSTIGAN, P.C.
1185 Avenue of the Americas
New York, NY 10036-2646
(212) 302-8989

I hereby certify that this
correspondence is being
deposited with the United States Postal Service as
first class mail in an envelope addressed to:
Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231, on 6/19/01





日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-167377

出 願 人

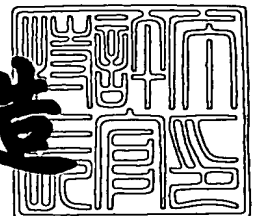
Applicant(s):

株式会社オハラ

2001年 5月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3045131

【書類名】 特許願
【整理番号】 F-417
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C03C 4/00
C03C 3/247
C03C 3/064
C03C 3/078
C03C 3/102

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号 株式会社オハラ内

【氏名】 中原 宗雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号 株式会社オハラ内

【氏名】 増村 明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号 株式会社オハラ内

【氏名】 妹尾 龍也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号 株式会社オハラ内

【氏名】 松本 覚

【特許出願人】

【識別番号】 000128784

【氏名又は名称】 株式会社オハラ

【代理人】

【識別番号】 100070747

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂本 徹

【選任した代理人】

【識別番号】 100104329

【弁理士】

【氏名又は名称】 原田 卓治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035024

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光照射による屈折率変化の小さい光学ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項1】

300nm～400nmの範囲の波長の光線をガラスに0.009～2000 J/m²・pulseで照射することによる屈折率の変化量(Δn)が5ppm以下であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項2】

フッ素成分および／または酸化チタン成分および／または酸化砒素成分を含有することを特徴とする請求項1に記載の光学ガラス。

【請求項3】

質量%で、フッ素成分として一種または二種以上のフッ化物のFの合計量 0.1～45%および／または酸化チタン成分としてTiO₂ 0.001～0.5%および／または酸化砒素成分としてAs₂O₃ 0.001～1%を含有することを特徴とする請求項2に記載の光学ガラス。

【請求項4】

質量%で、

SiO₂ 40～70%、PbO 14～50%、

Na₂O 0～14%、K₂O 0～15%、

ただし、Na₂Oおよび／またはK₂Oの合計量8～17%、

B₂O₃ 0～5%、As₂O₃ 0～1%、

Sb₂O₃ 0～1%、TiO₂ 0～0.2%、

および、一種または二種以上の上記酸化物の一部または全部を置換したフッ化物のFの合計量0～2%を含有することを特徴とする請求項3に記載の光学ガラス。

【請求項5】

質量%で、

SiO₂ 30～70%、B₂O₃ 3～20%、

Al₂O₃ 0～6%、Li₂O 0～5%、

Na_2O 0～13%、 K_2O 0～12%、

BaO 0～42%、 ZnO 0～7%、

ただし、 Na_2O 、 K_2O 、 BaO および ZnO の一種または二種以上の合計量
10～45%、

PbO 0～2%、 TiO_2 0～0.5%、

As_2O_3 0～1%、 Sb_2O_3 0～1%、

および、一種または二種以上の上記酸化物の一部または全部を置換したフッ化物
のFの合計量0～11%を含有することを特徴とする請求項3に記載の光学ガラ
ス。

【請求項6】

質量%で、

Li_2O 0～2%、 CaO 0～2%、

SrO 0～2%、 BaO 0～5%、

Al_2O_3 0～2%、

ただし、上記各成分の一種または二種以上の合計量5%以下を含有することを特
徴とする請求項4に記載の光学ガラス。

【請求項7】

質量%で、

CaO 0～2%、 SrO 0～2%、

ZrO_2 0～2%、

ただし、上記各成分の一種または二種以上の合計量2%以下を含有することを特
徴とする請求項5に記載の光学ガラス。

【請求項8】

質量%において、

P_2O_5 4～39%、 Al_2O_3 0～9%、

MgO 0～5%、 CaO 0～6%、

SrO 0～9%、 BaO 0～10%、

Y_2O_3 0～10%、 La_2O_3 0～10%

Gd_2O_3 0～20%、 Yb_2O_3 0～10%、

ただし、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 および Yb_2O_3 の一種または二種以上の合計量 0～20%、

TiO_2 0～0.1%、 SnO_2 0～1%、

As_2O_3 0～0.5%、 Sb_2O_3 0～0.5%、

AlF_3 0～29%、 MgF_2 0～8%、

CaF_2 0～27%、 SrF_2 0～27%、

BaF_2 10～47%、 YF_3 0～10%、

LaF_3 0～10%、 GdF_3 0～10%、

LiF 0～3%、 NaF 0～1%、

KF 0～1%、

ただし、一種または二種以上の上記フッ化物の F の合計量が 10～45% であり、かつ、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 および BaF_2 の一種または二種以上の合計量 30～70% を含有することを特徴とする請求項 3 に記載の光学ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は近紫外光線領域で用いられる光学ガラスにおいて、光線照射による劣化の小さい光学ガラスに関し、特に光線波長が 300～400 nm の強い光線（たとえば、超高圧水銀灯、紫外線レーザ）の照射による屈折率変化の小さい光学ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】

近紫外領域光線を用いる光学系の一つとして、シリコン等のウエファ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィー技術、すなわち、超高圧水銀灯の i 線（365 nm）を用いる露光装置（i 線ステッパー）が知られている。この露光装置は、近年 LSI の高集積化と共に露光面積の拡大が進められており、一般に i 線ステッパーの光学系には、直径 200 mm 以上の大きさのレンズが用いられ、しかも、そのレンズに用いられる i 線用光学ガラスは、屈折率の均質性が $\pm 1 \times 10^{-6}$ 以下で、i 線における内部透過率が $99\% \text{ cm}^{-1}$ 以上

であると共に紫外線照射による透過率の劣化（ソーラリゼーション）がないことが必要である。

そのため i 線用光学ガラスは、不純物の少ない高純度原料の採用、原料調合および熔解工程のクリーン化、高均質熔解および精密アニールによる除歪等の技術の確立の中で製造されている。

しかしながら、i 線ステッパーには、さらなる高集積化と共に露光・転写の処理能力および長期耐久性が望まれており、これに使用される光学ガラスレンズには、高均質性、高透過率、耐ソーラリゼーションと共に高出力の i 線光線照射への耐性、すなわち、i 線照射による屈折率変化の小さいことが要望されるようになってきた。

【0003】

光照射による屈折率の変化は、合成石英ガラスで高出力の紫外域のエキシマレーザ光線の長時間照射により、透過率変化と共に密度変化を生じ、屈折率やガラス面形状の変化を生ずる、いわゆるコンパクション現象が知られている。

合成石英ガラスは、四塩化珪素を酸水素炎で燃焼して酸化珪素微粉を合成し、この酸化珪素微粉を高温で加熱し固めることにより作られる。

すなわち、 $\text{SiCl}_4 + 2\text{O}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応により合成される。

合成石英ガラスにおけるコンパクション現象は、合成の際、合成石英ガラス中残る水分起因のイオン（ OH^- や H^+ などのイオン）や反応の不完全さによる Si-O 結合の切断等が原因とされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

i 線照射に供される i 線用光学ガラスにおいては、上記コンパクション現象が生じることは具体的には知られていなかった。

しかし、意外にも、従来合成石英ガラスで知られていたのと同様に i 線光学ガラスが高出力の紫外光線や 300～400nm 領域のレーザー光線により、照射された部分の屈折率の変化による均質性の劣化を生じたり、歪みを増大したり、またガラス表面形状の変形を生じたりすることが見いだされ、i 線用光学ガラス

が十分な耐光線性を有していないことが分かった。従って、このようなガラスを使用した光学系は、結像性能を悪化させる原因になり、L S I の従来に増しての高集積化および露光・転写の処理能力向上に問題を生ずることがある。

【 0 0 0 5 】

たとえば、(株)オハラ製の i 線用ガラス P B L 1 Y は、Q スイッチパルス固体レーザ (3 5 5 n m) で、出力 1 . 2 W、ビーム径 2 . 6 m m、照射時間 3 時間、総パルス数 $5 . 4 \times 1 0 ^ 7$ パルスの照射条件で、照射された部分の屈折率変化 (Δn) は、 $\Delta n = + 9 . 0 \times 1 0 ^ { - 6}$ を示した。

そこで、本発明は、高出力の紫外光線や 3 0 0 ~ 4 0 0 n m 領域のレーザ光線の照射により生じる屈折率変化を抑制した、耐光線性の優れた光学ガラスを提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意試験研究を行った結果、ガラス成分として、フッ素成分および／または酸化チタン成分および／または酸化砒素成分を含有させることにより、意外にも光線照射による屈折率変化を小さくさせることを見だし、具体的には、(1) $S i O _ 2 - P b O$ - アルカリ金属酸化物系ガラスにおいては、比較的少量のフッ素成分の含有および／または、ガラスの清澄剤として $S b _ 2 O _ 3$ 成分に換えて $A s _ 2 O _ 3$ 成分の含有および／または、透過率への影響を無視できる程度の極少量の $T i O _ 2$ 成分の含有、(2) $S i O _ 2 - B _ 2 O _ 3$ - アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物系ガラスにおいては、フッ素成分および／または、ガラスの清澄剤として $S b _ 2 O _ 3$ 成分に換えて $A s _ 2 O _ 3$ 成分の含有および／または、透過率への影響を無視できる程度の極少量の $T i O _ 2$ 成分の含有、(3) $P _ 2 O _ 5 - A l _ 2 O _ 3$ - アルカリ土類弗化物系ガラスにおいては、清澄剤および $T i O _ 2$ 成分の無含有、またはこれらの成分の少なくとも一方の極少量添加、によりレーザー照射による屈折率変化の小さいガラスが得られることを見だし本発明をなすに至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、前記目的を達成するための請求項 1 に記載の本発明の光学ガラスの

特徴は、300nm～400nmの範囲の波長の光線をガラスに0.009～2000J/m²・pulseで照射することによる屈折率の変化量が5ppm以下であるところにある。

【0008】

請求項2に記載の本発明の光学ガラスの特徴は、請求項1に記載の光学ガラスにおいて、フッ素成分および／または酸化チタン成分および／または酸化砒素成分を含有するところにある。

【0009】

請求項3に記載の本発明の光学ガラスの特徴は、請求項2に記載の光学ガラスにおいて、質量%で、フッ素成分として一種または二種以上のフッ化物のFの合計量0.1～45%および／または酸化チタン成分としてTiO₂ 0.001～0.5%および／または酸化砒素成分としてAs₂O₃ 0.001～1%を含有するところにある。

【0010】

請求項4に記載の本発明の光学ガラスの特徴は、請求項3に記載の光学ガラスにおいて、質量%で、

SiO₂ 40～70%、PbO 14～50%、

Na₂O 0～14%、K₂O 0～15%、

ただし、Na₂Oおよび／またはK₂Oの合計量8～17%、

B₂O₃ 0～5%、As₂O₃ 0～1%、

Sb₂O₃ 0～1%、TiO₂ 0～0.2%、

および、フッ素成分として、一種または二種以上の上記酸化物の一部または全部と置換したフッ化物のFの合計量0～2%を含有するところにある。

【0011】

請求項5に記載の本発明の光学ガラスの特徴は、請求項3に記載の光学ガラスにおいて、質量%で、

SiO₂ 30～70%、B₂O₃ 3～20%、

Al₂O₃ 0～6%、Li₂O 0～5%、

Na₂O 0～13%、K₂O 0～12%、

BaO 0～42%、ZnO 0～7%、

ただし、Na₂O、K₂O、BaOおよびZnOの一種または二種以上の合計量
10～45%、

PbO 0～2%、TiO₂ 0～0.5%、

As₂O₃ 0～1%、Sb₂O₃ 0～1%、

および、フッ素成分として、一種または二種以上の上記酸化物の一部または全部
と置換したフッ化物のFの合計量0～11%を含有するところにある。

【0012】

請求項6に記載の本発明の光学ガラスの特徴は、請求項4に記載の光学ガラス
において、質量%で、

Li₂O 0～2%、

CaO 0～2%、SrO 0～2%、

BaO 0～5%、Al₂O₃ 0～2%、

ただし、上記各成分の一種または二種以上の合計量5%以下を含有するところ
にある。

【0013】

請求項7に記載の本発明の光学ガラスの特徴は、請求項5に記載の光学ガラス
において、質量%で、

CaO 0～2%、SrO 0～2%、

ZrO₂ 0～2%、

ただし、上記各成分の一種または二種以上の合計量2%以下を含有するところ
にある。

【0014】

請求項8に記載の本発明の光学ガラスの特徴は、請求項3に記載の光学ガラス
において、質量%で、

P₂O₅ 4～39%、Al₂O₃ 0～9%、

MgO 0～5%、CaO 0～6%、

SrO 0～9%、BaO 0～10%、

Y₂O₃ 0～10%、La₂O₃ 0～10%

Gd_2O_3 0～20%、 Yb_2O_3 0～10%、
 ただし、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 および Yb_2O_3 の一種または二種以上の合計量 0～20%、

TiO_2 0～0.1%、 SnO_2 0～1%、
 As_2O_3 0～0.5%、 Sb_2O_3 0～0.5%、
 AlF_3 0～29%、 MgF_2 0～8%、
 CaF_2 0～27%、 SrF_2 0～27%、
 BaF_2 10～47%、 YF_3 0～10%、
 LaF_3 0～10%、 GdF_3 0～10%、
 LiF 0～3%、 NaF 0～1%、
 KF 0～1%、

ただし、フッ素成分として、一種または二種以上の上記フッ化物の F の合計量が 10～45% であり、かつ、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 および BaF_2 の一種または二種以上の合計量が 30～70% を含有するところにある。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の光学ガラスにおいて、各成分を前記組成範囲に限定した理由は以下のとおりである。

すなわち、 SiO_2 — PbO —アルカリ金属酸化物系ガラスにおいては、 SiO_2 成分は、ガラス形成上不可欠の成分であり、 PbO 成分との組み合わせで SiO_2 — PbO 系ガラスの独特な特性を導き出すことができる。しかし、その量が 40% 未満では、屈折率が高くなりすぎると共に短波長域において光線透過率が十分でなく、i 線露光装置のような i 線を用いる光学系には不向きになる。また、70% を超えると、ガラスの粘度が高くなりすぎ、均質なガラスを得にくくなる。

【0016】

PbO 成分は、ガラスを高屈折、高分散にし、ガラスの粘度を適度に降下させるのに有効な成分である。しかし、その量が 14% 未満では、ガラスが固く、均質なガラスを得にくくなり、また 50% を超えると屈折率が高くなりすぎると共

に、短波長域における十分に高い光線透過率が得にくくなる。

【 0 0 1 7 】

Na_2O 成分および K_2O 成分は、ガラス原料中の SiO_2 成分や PbO 成分の溶融を促進し、ガラスの粘度を調整するのに有効である。しかし、それらの量が Na_2O 成分は14%を超え、 K_2O 成分は15%を超えるとガラスの耐候性や耐酸性等の化学的性質が劣化しやすくなるため好ましくない。また、両成分の合計量が8%未満であると、上記効果が不十分であるため、ガラスの粘度が高くなりすぎて均質なガラスが得にくくなり、両成分の合計量が17%を超えると、ガラスの耐候性や耐酸性等の化学的性質が劣化しやすくなる。

【 0 0 1 8 】

B_2O_3 成分は、任意成分としてガラスに添加することができ、 SiO_2 成分と同様にガラス形成成分として働くが、 SiO_2 - PbO -アルカリ金属酸化物系ガラスに多く含有させると化学的性質の劣化を起こしやすいため、その量は5%以下が良い。

【 0 0 1 9 】

As_2O_3 成分および Sb_2O_3 成分は、ガラスの清澄助剤としての効果があり、さらに As_2O_3 成分は、ガラスのコンパクション現象を抑制する効果があるため、それぞれ任意に添加しうるが、上記効果を得るためには、それぞれ1%以下までで十分である。また、 SiO_2 - PbO -アルカリ金属酸化物系ガラスに、フッ素成分および TiO_2 成分が存在しない場合は、コンパクション現象による屈折率変化を小さくするために As_2O_3 成分を0.001~1%添加すべきである。

【 0 0 2 0 】

TiO_2 成分は、ガラスの屈折率やアッペ数の調整および高出力の紫外域光線やレーザ光線の照射によるガラスのコンパクション現象の抑制に効果を有するが、多く添加しすぎると、短波長域における光線透過率を劣化させるので、その量は0.2%以下が良い。また、 SiO_2 - PbO -アルカリ金属酸化物系ガラスに、フッ素成分および As_2O_3 成分が存在しない場合は、コンパクション現象による屈折率変化を小さくするために TiO_2 成分を0.001~0.2%添加

すべきである。

【0021】

フッ素成分は、一種または二種以上の上記酸化物の一部または全部と置換した弗化物として任意に添加することができ、高出力の紫外域光線やレーザー光線の照射によるガラスのコンパクション現象の抑制、屈折率および粘度の調整に効果がある。しかし、上記フッ化物の合計量が2%を超えると、フッ素成分の揮発が大きくなりすぎ、均質なガラスを得にくくなる。また、 SiO_2 - PbO -アルカリ金属酸化物系ガラスに、 As_2O_3 成分および TiO_2 成分が存在しない場合は、コンパクション現象による屈折率変化を小さくするために上記フッ化物の合計量を0.1~2%とすべきである。

【0022】

さらに、本発明の SiO_2 - PbO -アルカリ金属酸化物系ガラスには、ガラスの粘度、屈折率、化学的性質、安定性等の調整のために、任意成分として Li_2O 成分、 CaO 成分、 SrO 成分および Al_2O_3 成分をそれぞれ2%まで、 BaO 成分を5%まで含有させることができる。ただし、 Li_2O 成分、 CaO 成分、 SrO 成分、 Al_2O_3 成分および BaO 成分の一種または二種以上の合計量は5%以下とすべきである。

【0023】

次に、 SiO_2 - B_2O_3 -アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物系ガラスにおいては、 SiO_2 成分は、 SiO_2 - PbO -アルカリ金属酸化物系ガラスと同様にガラス形成上不可欠の成分である。しかし、その量が30%未満では、比較的多く B_2O_3 や BaO 等の成分を必要とし、屈折率が高くなりすぎたり、化学的性質の劣化を招いたりするので好ましくない。また、70%を超えると、ガラスの粘度が高くなりすぎ、均質なガラスを得にくくなる。

B_2O_3 成分は、 SiO_2 成分と同様にガラス形成酸化物であり、ガラスを低分散にしたり、ガラスの粘性を調節するのに有効である。しかし、その量が3%未満では、その効果は不十分であり、20%を超えると、化学的性質が劣化するので好ましくない。 Al_2O_3 成分は、ガラスの化学的耐久性の向上、粘度や屈

折率の調整に有効である。しかし、その量が 6 % を超えると、ガラスの粘性が高くなりすぎる。

【 0 0 2 4 】

Li_2O 成分は、ガラス原料の溶融を促進する効果があり、しかも他のアルカリ金属酸化物と比べて屈折率の低下や、化学的性質の劣化を招きにくいので有効である。しかしその量が 5 % を超えるとガラスの失透性が増大するので好ましくない。

【 0 0 2 5 】

Na_2O 成分および K_2O 成分は、ガラス原料の溶融促進に有効であり、多量にガラス中に含有させても安定なガラスをつくる。しかし、 Na_2O 成分および K_2O 成分の量が、それぞれ 1 3 % および 1 2 % を超えると化学的性質を悪化させるので好ましくない。

【 0 0 2 6 】

BaO 成分は、ガラスの分散をあまり大きくすることなく（アッベ数をあまり小さくすることなく）、屈折率を向上させ、広い組成範囲において耐失透性の大きい安定なガラスを得ることができる。しかし、その量が 4 2 % を超えるとガラスの化学的耐久性が極度に劣化する。

【 0 0 2 7 】

ZnO 成分は、屈折率の向上、粘性の調整、耐失透性の向上等に有効な成分である、しかしその量が 7 % を超えると、短波長域における光線透過率の低下を招くことがあるので、好ましくない。

【 0 0 2 8 】

また、安定で化学的性質が優れ、かつ、短波長域まで光線透過率の良いガラスを得るためには、 Na_2O 成分、 K_2O 成分、 BaO 成分および ZnO 成分の 1 種または 2 種以上の合計量の範囲は 1 0 % から 4 5 % ままでが好ましい。

【 0 0 2 9 】

PbO 成分および TiO_2 成分は、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ - アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物系ガラスにおいて、ガラスのソーラリゼーションを防止するのに有効である。さらに、 TiO_2 成分は、いわゆるコンパ

クション現象を抑制するのにも有効である。しかしこれらの成分は必要以上に多く含有させると短波長域の光線透過率を劣化させる原因になるので、これらの成分の量は、それぞれ2%および0.5%までとすることが好ましい。また、 SiO_2 - B_2O_3 -アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物系ガラスに、フッ素成分および As_2O_3 成分が存在しない場合は、コンパクション現象による屈折率変化を小さくするために TiO_2 成分を0.001~0.5%添加すべきである。

【0030】

As_2O_3 成分および Sb_2O_3 成分は、ガラスの清澄助剤としての効果があり、さらに As_2O_3 成分は、ガラスのコンパクション現象を抑制する効果があるため、それぞれ任意に添加しうるが、上記効果を得るためには、それぞれ1%以下までで十分である。また、 SiO_2 - PbO -アルカリ酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物系ガラスに、フッ素成分および TiO_2 成分が存在しない場合は、コンパクション現象による屈折率変化を小さくするために As_2O_3 成分を0.001~1%添加すべきである。

【0031】

フッ素成分は、一種または二種以上の上記酸化物の一部または全部と置換した弗化物として任意に添加することができ、高出力の紫外域光線やレーザ光線の照射によるガラスのコンパクション現象の抑制、屈折率および粘度の調整に効果がある。しかし、上記フッ化物の合計量が11%を超えると、ガラスが乳白化したり、屈折率が小さくなりすぎたり、溶融の際にフッ素成分の揮発が大きくなりすぎて、均質なガラスを得がたくなったりするので好ましくない。また、 SiO_2 - PbO -アルカリ酸化物系ガラスに、 As_2O_3 成分および TiO_2 成分が存在しない場合は、コンパクション現象による屈折率変化を小さくするために上記フッ化物の合計量を0.1~11%とすべきである。

【0032】

また、上記各成分の他に、屈折率の調整や、ガラスの化学的性質の向上等の目的のために、任意成分として、 CaO 成分、 SrO 成分および ZrO_2 成分から選ばれる1種または2種以上を合計で2%まで添加しても差し支えない。

【0033】

次に、 P_2O_5 - Al_2O_3 - アルカリ土類フッ化物系ガラスにおいては、 P_2O_5 成分は、ガラス形成成分であり、その量が4%未満では、耐失透性に優れた安定なガラスを得にくい、また39%を超えるとガラスのアッペ数が小さくなりすぎ、本組成系のメリット（低分散性）が得難くなる。

【0034】

Al_2O_3 成分は、 P_2O_5 成分と共に存在することにより、ガラスの構造を形成する成分であり、またガラスの化学的性質の向上に有効である。しかしその量が9%を超えると失透性の増大につながる。

【0035】

MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の各成分は、通常磷酸塩としてガラスに含有させられ、ガラスの安定性や化学的耐久性の向上、屈折率およびアッペ数の調整等に役立つ。しかし、これら各成分の量が、それぞれ5%、6%、9%および10%を超えると、かえってガラスが失透しやすくなるため好ましくない。また、失透が生じにくいガラスにするためには、これらの成分の1種または2種以上の合計量を20%以下とすることがより好ましい。

【0036】

Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 および Yb_2O_3 の各成分は、アッペ数を低下させずに屈折率を高め、ガラスの失透を防止し、さらにガラスの化学的耐久性を向上させる効果がある。しかし、これら各成分の量が、それぞれ10%、10%、20%および10%を超えると逆に耐失透性が劣化するので好ましくない。また、これらの成分の1種または2種以上の合計量が20%を超えるとガラスの耐失透性が劣化するので好ましくない。

【0037】

TiO_2 成分は、ガラスの屈折率を向上させ、ソーラリゼーションを防止し、かつ、コンパクション現象による屈折率変化を小さくする効果があるため、必要に応じて任意に添加することができるが、その量は0.1%以下で十分であり、0.1%を超えて含有させるとガラスの短波長域の光線透過率が劣化させるので好ましくない。

【 0 0 3 8 】

SnO_2 成分は、ガラスの屈折率を向上させたり、失透防止に効果がある。しかしその量は 1 % 以下で十分である。

【 0 0 3 9 】

As_2O_3 および Sb_2O_3 成分は、ガラスの清澄助剤としての効果があり、さらに As_2O_3 成分は、ガラスのコンパクション現象を抑制する効果があるため、それぞれ任意に添加しうるが、その量はそれぞれ 0. 5 % 以下で十分である。

【 0 0 4 0 】

AlF_3 成分は、ガラスの分散を小さくし、失透防止に効果がある。しかしその量が 2 9 % を超えるとかえってガラスが不安定になり、ガラス中に結晶が生じやすくなる。

【 0 0 4 1 】

MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 および BaF_2 の各成分は、ガラスの失透を抑制するのに有効であり、 BaF_2 の量が 1 0 % 未満では、化学的に安定なガラスが得難くなる。また、 MgF_2 は 8 %、 CaF_2 は 2 7 %、 SrF_2 は 2 7 % および BaF_2 は 4 7 % をそれぞれ超えると、かえって失透が発生しやすくなる。また、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 および BaF_2 成分の 1 種または 2 種以上の合計量は 3 0 ~ 7 0 % が適当である。

【 0 0 4 2 】

YF_3 、 LaF_3 および GdF_3 の各成分は、ガラスの屈折率を高め、耐失透性の向上に効果があるが、これらの量はそれぞれ 1 0 % 以下が適当である。

【 0 0 4 3 】

LiF 、 NaF および KF の各成分は、ガラスの耐失透性を向上させる効果があるが、しかしこれらの量が、それぞれ 3 %、1 % および 1 % を超えるとかえって失透しやすくなり適当でない。

【 0 0 4 4 】

さらに、 P_2O_5 - Al_2O_3 - アルカリ土類フッ化物系ガラスにおいては、コンパクション現象によるガラスの屈折率変化を小さくするため、一種または二

種以上の上記フッ化物に含まれる F の合計量を 1 0 ～ 4 5 % の範囲とすることが適当である。また、上記酸化物およびフッ化物は、それぞれの金属イオン、酸素イオンおよびフッ素イオンの比率を保つ範囲において、適宜酸化物とフッ化物とを置換しても差し支えない。

【 0 0 4 5 】

【実施例】

次に、本発明の光学ガラスにかかる実施例について説明する。表 1 ～ 表 3 に示す実施例 N o . 1 ～ N o . 2 0 は、本発明にかかる SiO_2 - PbO - アルカリ金属酸化物系ガラスの実施例である。また、表 4 ～ 表 5 に示す実施例 N o . 2 1 ～ N o . 3 1 は、本発明にかかる SiO_2 - B_2O_3 - アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物系ガラスの実施例である。また、表 6 ～ 表 8 に示す実施例 N o . 3 2 ～ N o . 5 3 は、本発明にかかる P_2O_5 - Al_2O_3 - アルカリ土類フッ化物系ガラスにおける例である。

さらに、表 9 は、本発明にかかる SiO_2 - PbO - アルカリ金属酸化物系ガラスの実施例 N o . 5 4 ～ N o . 5 8 と従来のガラスの比較例 N o . A および N o . B との比較を示し、表 1 0 は、本発明にかかる SiO_2 - B_2O_3 - アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物系ガラスの実施例 N o . 5 9 および N o . 6 0 と従来のガラスの比較例 N o . C および N o . D との比較を示した。

【 0 0 4 6 】

なお、表 1 ～ 表 1 0 に示した Δn は、波長 3 5 1 n m の Q スイッチパルス固体レーザを、出力 0 . 4 3 W 、ビーム径 2 . 6 m m 、照射時間 1 時間、総パルス数 $1 . 8 \times 1 0^7$ パルスの照射条件 (0 . 0 1 J / m² · p u l s) で、ガラスに照射した部分の照射前後の屈折率の変化量を示したものである。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

(質量%)

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	61.40	66.00	63.00	65.30	53.20	55.88	50.20
PbO	24.80	19.90	20.20	18.50	34.60	30.20	38.20
Na ₂ O	9.00	6.10	6.50	9.20	6.70	6.00	5.40
K ₂ O	4.60	7.70	7.90	6.70	5.20	7.60	5.40
As ₂ O ₃	0.20	0.30		0.30	0.30		0.30
Sb ₂ O ₃			0.10			0.30	
Al ₂ O ₃			0.40				
K ₂ SiF ₆			1.90				
B ₂ O ₃							0.50
TiO ₂						0.02	
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
F			0.98				
nd	1.5481	1.5317	1.5317	1.5317	1.5814	1.5673	1.5955
νd	45.8	49.0	49.0	49.0	40.8	42.8	39.3
$\Delta n \times 10^6$	3.5	3.4	2.9	3.4	4.9	3.1	4.7

【0048】

【表 2】

(質量%)

	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	50.70	45.50	53.10	53.10	53.10	52.00	40.00
PbO	38.20	44.90	34.70	32.70	29.70	34.00	44.80
Na ₂ O	10.80	4.00	5.70	6.70	6.70	6.60	5.00
K ₂ O		5.30	4.20	5.20	5.20	5.10	5.00
As ₂ O ₃	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		0.20
Sb ₂ O ₃						0.30	
K ₂ SiF ₆						2.00	
B ₂ O ₃							5.00
Li ₂ O			2.00				
CaO				2.00			
BaO					5.00		
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
F						1.04	
nd	1.5955	1.6200	1.5866	1.5800	1.5801	1.5717	1.6258
νd	38.7	36.3	40.9	40.8	40.9	41.7	36.9
$\Delta n \times 10^6$	4.8	4.7	4.9	4.9	4.5	3.1	4.5

【0049】

【表 3】

(質量%)

	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	68.95	41.00	63.00	66.00	45.00	53.00
PbO	14.75	50.00	15.00	18.00	38.00	32.00
Na ₂ O	7.90	8.50	8.70	14.00		6.70
K ₂ O	5.40		6.00		15.00	6.00
As ₂ O ₃	0.30	0.30	0.30	0.20	0.30	0.30
Al ₂ O ₃	1.00		2.00			
K ₂ SiF ₆				1.80		
KHF ₂	1.20	0.20				
B ₂ O ₃	0.50		5.00		1.70	
SrO						2.00
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
F	0.58	0.01		0.93		
nd	1.5094	1.6407	1.5171	1.5271	1.5998	1.5785
νd	55.5	34.7	54.0	50.3	38.8	41.4
$\Delta n \times 10^3$	3.3	3.5	4.6	2.9	4.5	4.5

【0050】

【表 4】

(質量%)

	21	22	23	24	25	26
SiO ₂	64.95	55.85	55.35	42.00	35.55	30.20
B ₂ O ₃	14.90	13.05	6.05	13.60	16.00	20.00
Al ₂ O ₃	2.30	0.50	0.60	4.20	4.50	5.50
Li ₂ O			3.00	2.00	2.00	2.00
Na ₂ O	9.25		1.20	0.30	0.30	
K ₂ O	6.85	11.45	8.70			
BaO			16.85	37.05	40.75	40.00
ZnO			5.75			
PbO	1.60		2.00	0.45	0.50	
TiO ₂		0.05				
As ₂ O ₃	0.15		0.25	0.40	0.40	0.30
Sb ₂ O ₃		0.01	0.25			
K ₂ SiF ₆		19.09				
CaO						2.00
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
F		9.88				
nd	1.5163	1.4875	1.5567	1.5891	1.6031	1.6056
νd	64.1	70.2	58.7	61.2	60.6	61.1
$\Delta n \times 10^3$	0.7	0.0	0.5	0.5	0.7	0.3

【0051】

【表 5】

(質量%)

	27	28	29	30	31
SiO ₂	68.99	67.20	67.80	40.00	34.55
B ₂ O ₃	11.10	3.60	4.10	12.30	18.00
Al ₂ O ₃				4.50	5.50
Li ₂ O				2.00	
Na ₂ O	9.55	12.50	12.10	0.30	0.30
K ₂ O	7.75	6.13	6.15		
BaO	1.55	10.22	9.45	38.00	38.75
ZnO	1.00				
PbO				0.50	0.50
TiO ₂	0.01		0.20		
As ₂ O ₃		0.35		0.40	0.40
Sb ₂ O ₃	0.05		0.20		
SrO				2.00	
ZrO ₂					2.00
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
nd	1.5163	1.5184	1.5184	1.5962	1.5989
νd	64.1	60.3	60.3	60.5	60.3
$\Delta n \times 10^6$	0.0	0.4	0.2	0.4	0.3

【0052】

【表 6】

(質量%)

	32	33	34	35	36	37	38	39
P ₂ O ₅	27.45	22.45	21.05	5.55	10.85	9.35	19.40	4.85
Al ₂ O ₃	6.55	5.35	5.05	1.35	2.60	2.20	3.95	1.15
AlF ₃	7.25	11.55	12.45	24.30	24.05	28.30		27.20
MgF ₂	4.45	6.05	5.10	5.20	4.25	5.30		4.05
CaF ₂	11.20	15.80	16.05	25.55	20.95	16.65		20.20
SrF ₂	18.00	20.35	25.85	26.10	24.00	26.75	22.00	21.55
BaF ₂	25.10	18.45	14.45	11.80	13.20	10.65	44.50	15.00
YF ₃								5.00
NaF					0.10			
KF				0.15				1.00
Y ₂ O ₃							3.00	
La ₂ O ₃							5.00	
SnO ₂							0.05	
SrO						0.80	2.10	
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
F	23.85	29.37	30.32	42.60	39.28	40.94	16.30	42.81
nd	1.5296	1.5043	1.5006	1.4353	1.4505	1.4541	1.5632	1.4388
νd	76.2	79.4	81.1	85.5	81.6	90.5	69.8	95.1
$\Delta n \times 10^6$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0

【0053】

【表7】

(質量%)

	40	41	42	43	44	45	46	47
P ₂ O ₅	25.00	38.20	22.60	20.00	32.15	21.50	11.70	20.15
Al ₂ O ₃	6.00	8.60	5.40		1.80	3.30	2.80	2.55
AlF ₃				10.00	7.50		26.50	13.75
MgF ₂			0.50		2.35	8.00	4.00	4.90
CaF ₂		9.00		10.00	7.00	15.00	14.00	15.40
SrF ₂	15.00		14.00	20.00	9.20	13.00	23.00	15.85
BaF ₂	28.00	22.00	47.00	20.00	25.00	22.00	12.00	15.80
YF ₃		3.00						
LaF ₃	5.00		2.00					
GdF ₃						10.00		2.60
LiF			2.50					
Y ₂ O ₃	10.00	5.50	6.00					
La ₂ O ₃	10.00	6.20						
Gd ₂ O ₃		5.00		20.00		5.00		
SnO ₂	1.00							
MgO					5.00	2.20		
CaO							6.00	
SrO								9.00
BaO		2.40			10.00			
As ₂ O ₃		0.10						
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
F	12.06	10.32	14.97	22.04	18.13	23.54	36.80	28.73
nd	1.5826	1.5913	1.5583	1.5783	1.5532	1.5022	1.4565	1.4973
νd	70.3	72.6	70.6	72.0	71.2	79.2	90.1	80.9
$\Delta n \times 10^6$	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2

【0054】

【表 8】

(質量%)

	48	49	50	51	52	53
P ₂ O ₅	4.00	18.50	25.00	25.00	11.70	24.00
Al ₂ O ₃	1.00	2.75	7.00	6.00	2.80	6.00
AlF ₃	27.00				25.50	
MgF ₂	5.00	6.25			4.50	2.00
CaF ₂	21.00	15.00		5.00	13.50	2.00
SrF ₂	21.00	13.00	15.00	15.00	22.50	13.00
BaF ₂	16.00	27.50	19.00	23.00	12.50	27.00
YF ₃	5.00		10.00			
LaF ₃			5.00	10.00		5.00
NaF					1.00	
Y ₂ O ₃				10.00		5.00
La ₂ O ₃		15.00	10.00			5.00
Gd ₂ O ₃				5.00		
Yb ₂ O ₃						10.00
TiO ₂		0.10				
MgO		1.90				
CaO					6.00	
SrO				1.00		
BaO			9.00			1.00
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
F	43.37	20.91	14.02	14.86	36.59	13.43
nd	1.4378	1.5487	1.5816	1.5822	1.4562	1.5820
νd	97.1	71.6	70.2	69.9	90.0	70.1
$\Delta n \times 10^6$	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1

【0 0 5 5】

【表 9】

(質量%)

	比較 I			比較 II			
	54	55	比較例A	56	57	58	比較例B
SiO ₂	63.00	65.30	66.00	53.10	53.05	52.00	53.10
PbO	20.20	18.50	19.90	34.70	34.70	34.00	34.70
Na ₂ O	6.50	9.20	6.10	6.70	6.70	6.60	6.70
K ₂ O	7.90	6.70	7.70	5.20	5.20	5.10	5.20
As ₂ O ₃		0.30		0.30		0.30	
Sb ₂ O ₃	0.10		0.30		0.30		0.30
Al ₂ O ₃	0.40						
K ₂ SiF ₆	1.90					2.00	
TiO ₂					0.05		
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
F	0.98					1.04	
nd	1.5317	1.5317	1.5317	1.5786	1.5801	1.5717	1.5800
νd	49.0	49.0	49.0	41.0	40.9	41.7	40.8
$\Delta n \times 10^6$	2.9	3.4	6.3	4.9	4.5	4.4	10.0

【0056】

【表 10】

(質量%)

	比較 III		比較 IV	
	59	比較例C	60	比較例D
SiO ₂	67.80	67.20	68.99	64.95
B ₂ O ₃	4.10	3.60	11.10	14.90
Al ₂ O ₃				2.30
Na ₂ O	12.10	12.50	9.55	9.25
K ₂ O	6.15	6.13	7.75	6.85
BaO	9.45	10.22	1.55	
ZnO			1.00	
PbO				1.60
TiO ₂	0.20		0.01	
As ₂ O ₃				
Sb ₂ O ₃	0.20	0.35	0.05	0.15
total	100.00	100.00	100.00	100.00
nd	1.5184	1.5184	1.5163	1.5163
νd	60.3	60.3	64.1	64.1
$\Delta n \times 10^6$	0.2	0.5	0.0	0.7

【0057】

表 1 ～ 表 10 に見られるとおり、本発明の実施例 No. 1 ～ No. 60 のガラスは、いずれも、レーザー照射前後の屈折率の変化量 (Δn) が 5 ppm 以下で

あり、表 9 および表 1 0 に示した本発明の実施例 No. 5 4 ~ No. 6 0 のガラスは、 SiO_2 、 PbO 、 BaO およびアルカリ金属酸化物等の量ならびに n_d および v_d がこれらの実施例のガラスと近似している比較例 No. A ~ No. D の従来のガラスと比べて、いずれもレーザー照射前後の屈折率の変化量 (Δn) が小さく、フッ素成分および／または酸化チタン成分および／または酸化砒素成分含有の効果を示している。

【 0 0 5 8 】

また、本発明の上記実施例のガラスは、いずれも、酸化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、弗化物等の光学ガラス用原料を秤量混合した後、白金容器および／または石英容器等を用い、 $900 \sim 1500^\circ\text{C}$ で約 3 ~ 1 0 時間、熔融、清澄、攪拌、均質化し、所定の温度まで冷却した後、余熱した金型に鋳込み、徐冷することにより容易に製造することができる。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

上述のとおり、本発明にかかる光学ガラスは、 $300\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の範囲の波長の光線をガラスに $0.009 \sim 2000\text{ J/m}^2 \cdot \text{pulse}$ で照射することによる屈折率の変化量が 5 ppm 以下である光学ガラスであり、また、フッ素成分および／または酸化チタン成分および／または酸化砒素成分を含有する光学ガラスであり、また、特定の組成範囲のフッ素成分および／または酸化チタン成分および／または酸化砒素成分を含有する $\text{SiO}_2 - \text{PbO}$ - アルカリ金属酸化物系ガラス、または特定の組成範囲のフッ素成分および／または酸化チタン成分および／または酸化砒素成分を含有する $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ - アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物系ガラス、または特定の組成範囲のフッ素成分および／または酸化チタン成分および／または酸化砒素成分を含有する $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ - アルカリ土類フッ化物系ガラスであるから、高出力の紫外光線や $300 \sim 400\text{ nm}$ 領域のレーザー光線をガラスに照射した部分の屈折率の変化量 (Δn) が小さい。したがって、高出力の紫外光線や $300 \sim 400\text{ nm}$ 領域のレーザー光線等のエネルギー密度の高い光線を使用する高精度の光学系に、本発明の光学ガラスを使用しても、ガラスの均質性の劣化、ガラスの歪み

の増大やガラス表面形状の変形をほとんど生じないため、画像の歪みやにじみを生じることがなく非常に有用であり、例えば、本発明の光学ガラスを i 線ステッパーの光学系や照明系のレンズとして使用すると、高集積度 L S I のパターン of 露光・転写を高解像度で行うことができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高出力の紫外光線や 3 0 0 ～ 4 0 0 n m 領域のレーザ光線の照射により生じる屈折率変化を抑制した、耐光線性の優れた光学ガラスを提供する。

【解決手段】 3 0 0 n m ～ 4 0 0 n m の範囲の波長の光線をガラスに 0 . 0 0 9 ～ 2 0 0 0 J / m ² ・ p u l s で照射することによる屈折率の変化量 (Δ n) が 5 p p m 以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 1 6 7 3 7 7
受付番号	5 0 0 0 0 6 9 3 2 1 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 6 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 6月 5日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000128784]

1. 変更年月日 1990年 8月15日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

氏 名 株式会社オハラ